



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101242912 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200680029572.6

(22) 申请日 2006.08.09

(30) 优先权数据

60/707,591 2005.08.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.02.13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/031140 2006.08.09

(87) PCT申请的公布数据

W02007/021800 EN 2007.02.22

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 Y·刘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 韦欣华

(51) Int. Cl.

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

A47J 36/02 (2006.01)

A47J 37/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1447749 A, 2003.10.08, 英文文摘.

审查员 周勇毅

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过将底涂层施加到基材来改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性的方法。所述底涂层包括耐热无氟聚合物粘结剂和无机填料颗粒的液体组合物,其中无机颗粒的平均粒度不大于约2微米。液体组合物被施加到基材,其中干膜厚度为至少约10微米,优选地约10-约35微米,并且将其干燥而获得底涂层。在底涂层上施加不粘涂层。耐热无氟聚合物粘结剂优选地选自聚酰亚胺(PI)、聚酰胺-酰亚胺(PAI)、聚醚砜(PES)、聚苯硫(PPS)和其混合物。更优选地,无氟聚合物粘结剂包括数均分子量为至少约15,000的聚酰胺-酰亚胺。

1. 改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性的方法,所述方法包括:
 - (a) 将液体组合物施加到所述基材以获得底涂层,所述液体组合物包括耐热无氟聚合物粘结剂和无机填料颗粒,该无机填料颗粒的平均粒度不大于约 2 微米,所述底涂层的干膜厚度为至少约 10 微米,
 - (b) 干燥所述组合物以获得所述底涂层,和
 - (c) 将所述不粘涂层施加到所述底涂层以形成涂覆的基材,其中所述底涂层基本上没有含氟聚合物。
2. 权利要求 1 的方法,其还包括烘焙所述涂覆的基材。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述底涂层的干膜厚度为至少约 12 微米。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述底涂层的干膜厚度为约 10- 约 35 微米。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述底涂层的干膜厚度为约 15- 约 30 微米。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述底涂层的干膜厚度为约 18- 约 22 微米。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述液体组合物包括有机溶剂。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述无氟聚合物粘结剂包括选自聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺-酰亚胺 (PAI)、聚醚砜 (PES)、聚苯硫 (PPS) 和其混合物的聚合物。
9. 权利要求 8 的方法,其中所述无氟聚合物粘结剂包括数均分子量为至少 15,000 的聚酰胺-酰亚胺 (PAI)。
10. 权利要求 8 的方法,其中所述无氟聚合物粘结剂包括数均分子量为约 15,000- 约 30,000 的聚酰胺-酰亚胺 (PAI)。
11. 权利要求 8 的方法,其中所述无氟聚合物粘结剂包括数均分子量为约 18,000- 约 25,000 的聚酰胺-酰亚胺 (PAI)。
12. 权利要求 8 或 9 的方法,其中所述无氟聚合物粘结剂包括聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 和聚苯硫 (PPS) 的结合。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述 PAI 的存在量大于所述 PPS 的量。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述基材是选自铝、不锈钢和碳钢的金属基材。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述基材是不锈钢。
16. 权利要求 1 的方法,其中所述无机填料颗粒的平均粒度不大于约 1 微米。
17. 权利要求 1 的方法,其中所述无机填料颗粒的平均粒度 d_{50} 为约 0.1- 约 2.0 微米。
18. 权利要求 1 的方法,其中所述不粘涂层包括底漆和表面涂层以及任选地一个或多个中间层。
19. 权利要求 1 的方法,其中所述不粘涂层包括含氟聚合物。
20. 权利要求 1 的方法,其中所述无机填料选自无机氮化物、碳化物、硼化物和氧化物。
21. 权利要求 1 的方法,其中所述无机填料选自钛、铝、锌、锡和其混合物的无机氧化物。
22. 权利要求 1 的方法,其中所述无机填料包括二氧化钛。
23. 权利要求 1 的方法,其中所述底涂层包含一定比例的填料与粘结剂,其中粘结剂的存在量等于或大于填料的量。
24. 权利要求 1 的方法,其中所述不粘涂层包括底漆;中间层和表面层。
25. 权利要求 1 的方法,其还包括在施加所述底涂层前,对所述基材进行喷砂处理。

26. 权利要求 1 的方法,其中根据 BS 7049,所述涂覆的基材在 10%沸腾的盐水中的耐腐蚀性为至少 24 小时。

27. 权利要求 1 的方法,其中根据 BS 7049,所述涂覆的基材在 10%沸腾的盐水中的耐腐蚀性为至少 40 小时。

28. 权利要求 1 的方法,其中根据 BS 7049,所述结构涂覆的基材在 10%沸腾的盐水中的耐腐蚀性为至少 56 小时。

29. 权利要求 1 的方法,其中所述不粘涂层对所述基材的附着力为至少约 2.0Kg/cm。

30. 权利要求 1 的方法,其中所述不粘涂层对所述基材的附着力为至少约 3.0Kg/cm。

31. 一种耐腐蚀组合物,其包括聚酰胺-酰亚胺(PAI)耐热聚合物粘结剂、液体溶剂和无机填料颗粒,所述聚酰胺-酰亚胺(PAI)耐热聚合物粘结剂的数均分子量为至少 15,000,所述无机填料颗粒的平均粒度不大于约 2 微米,其中所述组合物基本上没有含氟聚合物。

32. 权利要求 31 的耐腐蚀组合物,其中所述组合物还包含聚苯硫耐热聚合物粘结剂。

33. 一种耐腐蚀组合物,其包括有机溶剂、可溶性耐热无氟聚合物粘结剂和耐热无氟聚合物粘结剂的不溶性颗粒,其中所述组合物基本上没有含氟聚合物。

改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性。特别地，本发明涉及制造在其上具有不粘涂层的性能改善的炊具，其中涂层具有改善的耐腐蚀性并且保持对基材的良好附着力。

背景技术

[0002] 长期以来一直期望制造这样的被涂铺的炊具，其具有内烹饪表面，该表面具有良好的释放性能 (release properties)，同时耐受洗涤剂和含盐食品的腐蚀作用。不粘涂层在本领域中是众所周知的。在这些涂层中，通常使用含氟聚合物树脂，因为这些树脂具有低表面能以及耐热性和耐化学性。这种聚合物制造了这样的表面，其释放被烹饪的食品，易于清洁，耐污，并且可以在烹饪和烘焙温度下使用。然而，仅基于含氟聚合物树脂的不粘涂层具有对金属炊具基材差的附着力以及有限的耐腐蚀性。

[0003] 为改善耐腐蚀性，炊具厂商已经制造了由不锈钢制成的蒸锅和煎锅。不锈钢是一种钢，其通常被认为是耐腐蚀的（耐锈）。这些钢包含一定量的铬，其与空气反应而形成不可见的、保护性氧化铬表层。然而，在暴露于热量和盐的情况下，如当烹饪含盐（含盐或产生盐的）食品时，氧化铬层被破坏，使得盐离子（铁）腐蚀并且引起锈蚀形成，即红锈 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。在更多的工业装置中，含盐材料如灰尘、气体和化学品可以在基材上诱发腐蚀。

[0004] 然而，含氟聚合物涂层对不锈钢和钢的附着力，相比于对更常用的铝炊具基材的附着力来说，受到更大的挑战。如果对基材的附着力差的话，盐离子将更容易地到达基材，造成腐蚀增强，即使没有影响涂层的完整性。

[0005] 附着力可以通过使基材表面变得更粗糙，例如通过喷砂、研磨、酸蚀、刷涂或者通过热电弧喷涂形成金属或陶瓷的粗糙层而得到改善。提高附着力的其它方法包括通过将含氟聚合物树脂与耐热聚合物粘结剂树脂混合并随后施加一种或多种含氟聚合物不粘外涂层 (overcoat) 而形成底漆 (primer) 层。底漆中的耐热性粘结剂有助于对基材的附着力，其中含氟聚合物树脂有助于底漆和（一层或多层）外涂层之间的附着力。

[0006] 尽管进行了许多改进，目前用于炊具（特别是由不锈钢金属制造的那些）的不粘涂层，显示出有限的耐腐蚀性，即使是在不锈钢上，如由暴露于 10wt% 沸腾的盐水达 4 小时后锈蚀形成所证明的（英国标准 BS 7069），这种测试模拟了化学腐蚀性食品的苛刻条件 (rigors)。

[0007] 金属基材的改善的耐腐蚀性的不粘涂层对于炊具应用、电气用具以及工业用途来说是令人期望的。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种改善不粘涂层在基材上的耐腐蚀性的方法，包括施加底涂层 (base coat) 到基材上。所述底涂层包括耐热无氟聚合物粘结剂和无机填料颗粒的液体组合物，其中无机颗粒的平均粒度不大于约 2 微米。液体组合物被施加到基材，其中干膜厚度

为至少约 10 微米,优选地约 10- 约 35 微米,并且将其干燥而获得底涂层。在底涂层上施加不粘涂层。耐热无氟聚合物粘结剂优选地选自聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺-酰亚胺 (PAI)、聚醚砜 (PES)、聚苯硫 (PPS) 和其混合物。更优选地,无氟聚合物粘结剂包括聚酰胺酰亚胺,其数均分子量为至少约 15,000;优选地,约 15,000- 约 30,000,该分子量大于以前不粘涂层组合中所用的。在更优选的实施方案中,无氟聚合物粘结剂包括聚酰胺-酰亚胺和聚苯硫的结合。

[0009] 本发明还提供了一种耐腐蚀的组合物,其包括聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 耐热聚合物粘结剂、液体溶剂和无机填料颗粒,所述聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 耐热聚合物粘结剂的数均分子量为至少约 15,000,所述无机填料颗粒的平均粒度不大于约 2 微米。

[0010] 在另一实施方案中,本发明提供了耐腐蚀组合物,其包括液体溶剂、可溶性耐热无氟聚合物粘结剂和耐热无氟聚合物粘结剂的不溶性颗粒。

[0011] 发明的详细说明

[0012] 本发明是一种在基材上获得不粘涂层的优良的耐腐蚀性的方法,同时保持了良好的释放性和良好的附着力的性能。本发明涉及一种将耐热无氟聚合物粘结剂和无机填料颗粒的液体组合物施加到基材上以便形成底涂层的方法,所述无机填料颗粒的平均粒度不大于约 2 微米。底涂层具有强大的对基材的附着力。

[0013] 本发明的耐热无氟聚合物粘结剂组分由聚合物组成,该聚合物在加热至熔融时成膜、是热稳定的并且持续使用温度 (sustained use temperature) 为至少约 140°C。这种组分在不粘末端漆 (non-stick finishes)、将含有含氟聚合物的层粘着到基材 (特别是金属基材) 上以及在所述层的内部或者作为所述层的一部分的成膜的应用中是众所周知的。含氟聚合物本身对基材的附着力为很小至没有。粘结剂通常是不含氟的,可是粘着于含氟聚合物或者对含氟聚合物有反应性,所述含氟聚合物优选含于在底涂层上所施加的不粘涂层中。这种聚合物粘结剂的实例尤其包括以下中的一种或多种:(1) 聚砜,其是无定形热塑性聚合物,玻璃化转变温度为约 185°C,持续使用温度 (sustained service temperature) 为约 140°C -160°C,(2) 聚醚砜 (PES),其是无定形热塑性聚合物,玻璃化转变温度为约 230°C,持续使用温度 (sustained temperature service) 为约 170°C -190°C,(3) 聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺 (PAI) 和 / 或转化为聚酰胺-酰亚胺的聚酰胺酸盐,当加热涂层而将其熔融时,所述酰亚胺交联,并且其持续使用温度超过 250°C。粘结剂通常是不含氟的,可是粘着于不粘涂层,所述不粘涂层在外层 (over layer) 中含有含氟聚合物。这些聚合物还良好地粘着于洁净的金属表面。在优选实施方案中,如当使用 PAI 时,如下所述,粘结剂可溶于有机溶剂。

[0014] 本领域技术人员将认识到在实施本发明时可以使用耐高温聚合物粘结剂的混合物。预期多种粘结剂用于本发明中,特别是当期望某些性能时,如柔性、硬度、耐蒸汽性、耐腐蚀性、特别是喷涂性。

[0015] 平均粒度被定义为一种所给定的粒度,其中在所给定量 (volume) 的颗粒中,颗粒总量的 50% 的粒度小于或等于所述的所给定的粒度,并且由参数 d_{50} 所定义,其等于所述的所给定的粒度。例如, $d_{50} = 0.15$ 微米是指粒度小于或等于 0.15 微米的颗粒的总量是 50%。粒度被定义为一种所给定的粒度,其中在所给定量的颗粒中,颗粒总量的 100% 的粒度小于或等于所述的所给定的粒度,并且由参数 d_{100} 所定义,其等于所述的所给定的粒度。例如, $d_{100} = 0.30$ 微米是指粒度小于或等于 0.30 微米的颗粒的总量是 100%,换言之全部颗粒小

于或等于 0.30 微米。

[0016] 在一种优选的实施方案中,将不溶于有机液体的聚苯硫 (PPS) 以不溶粉末颗粒的形式添加到聚合物粘结剂的溶液中。聚苯硫 (PPS) 是部分结晶聚合物,其熔融温度为约 280℃,持续使用温度为约 200℃ -240℃。根据本发明,颗粒的平均粒度 d_{50} 为约 5 微米 - 约 20 微米。特别有用的是平均粒度 (d_{50}) 为 10 微米且 d_{100} 为 42 微米的 PPS 粉末颗粒。添加 PPS 颗粒有助于喷涂聚合物粘结剂的液体溶液。特别地,当为施加到基材而将 PPS 颗粒添加到高分子量 PAI 溶液时,对于这种高粘度组合物来说,显现出改善的喷涂性。这与通过简单稀释而控制 PAI 粘度形成了对比,在施加时后者往往导致涂层流挂 (sagging)。在优选实施方案中,无氟聚合物粘结剂包括在溶液中的 PAI 和不溶的 PPS 粉末颗粒的混合物,优选地,基于固体重量%,相比于 PPS,PAI 的存在量更大。在最优选的实施方案中,耐热无氟聚合物粘结剂包括在溶液中的 PAI 和不溶的 PPS 粉末颗粒的混合物,其中 PPS 粉末颗粒的存在量小于液体组合物的总固体的 30wt%,所述液体组合物包括在溶液中的聚合物粘结剂、无机填料和 PPS 粉末颗粒,更优选地小于 10wt%。就在本发明中使用来说,PAI : PPS 的优选比值为 80 : 20-30 : 70,以固体重量%计。

[0017] 用于本发明中的液体优选是有机溶剂,其溶解耐高温聚合物粘结剂,即存在于涂层组合物中的主要液体是有机溶剂。这种溶剂包括 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和甲苯基酸,其将取决于所用的特定的聚合物粘结剂。NMP 是优选的溶剂,因为其相对的安全性和环境可接受性。本领域技术人员将认识到可以使用溶剂的混合物。有机溶剂避免了在清洁且喷砂的基材上形成锈。

[0018] 优选的粘结剂的实例是在添加无机填料前溶解于聚结剂如 N- 甲基吡咯烷酮的聚酰胺酰亚胺 (PAI)。在优选的实施方案中,聚酰胺 - 酰亚胺的数均分子量为至少约 15,000 ; 优选地约 15,000- 约 30,000 ;更优选地约 18,000- 约 25,000。较高分子量的 PAI 产生了底涂层的较厚的薄膜,即,至少约 10 微米的干膜厚度 (DFT)。高分子量聚酰胺酰亚胺可获自 HitachiChemical。这种分子量的 PAI 通常用于电线,但以前还未用于炊具的不粘涂层。在底涂层中的较高数均分子量的 PAI 与形成较厚涂层但没有出现气泡形成的能力有关,如将在下文进行描述的并且在实施例举例说明的。

[0019] 如上所述的,含氟聚合物具有低表面能并且没有良好地粘着于基材。为实现对基材 (特别是不锈钢) 的较好的附着力,用于本发明的形成底涂层的液体组合物优选基本上没有含氟聚合物。基本上没有含氟聚合物是指所用的组合物包含小于约 0.5wt% 总固体的这种含氟聚合物。用于本发明中的无机填料颗粒的平均粒度 d_{50} 为不大于约 2 微米,优选地不大于 1 微米,更优选地约 0.1- 约 2 微米。填料粒度是使用可获自 SYMPATEC GmbH (德国) 的 Helos & Rodos 激光衍射分析器测定的体积分布粒度 d_{50} 。填料颗粒防止了当干燥和烘焙时底涂层的收缩。很类似于上述 PPS 颗粒,填料颗粒也有助于具有相同固体%的组合物粘度降低并且因此有助于液体组合物的喷涂性。填料颗粒的粒度范围是关键。较大的填料颗粒改善了喷涂性,但是尺寸较小的颗粒导致耐腐蚀性改善。无机填料颗粒优选选自无机氮化物、碳化物、硼化物和氧化物和其混合物。有用的填料颗粒的实例包括钛、铝、锌和锡的氧化物 ;无机碳化物如二氧化硅 ;和其混合物。特别优选的是 TiO_2 的小颗粒,由于其易于以合理的价格获得。在一个实施方案中,用于本发明的形成底涂层的液体组合物包含耐热聚合物粘结剂和不大于约 80wt%、优选地不大于 50wt% 总固体的无机填料颗粒,和更优

选地 20wt% 固体 -70wt% 固体的无机填料颗粒。

[0020] 本发明的组合物可以通过常规方法施加到基材。喷涂和辊涂施加是最适宜的施加方法,这取决于被涂铺的基材。其它众所周知的涂铺方法是合适的,包括浸渍和滚涂 (coil coating)。

[0021] 基材优选是金属,通过施加底涂层随后施加不粘涂层来增加其的耐腐蚀性。有用的基材的实例包括铝、阳极化铝、碳钢和不锈钢。如上所述,本发明特别适用于不锈钢。因为不锈钢显示出差的热分布性能,烹饪锅常常由多层铝和不锈钢制成,铝为烹饪锅提供了更加均匀的温度分布,不锈钢提供了耐腐蚀的烹饪表面。

[0022] 本发明的涂铺基材的方法包括:

[0023] (a) 将液体组合物施加到所述基材以获得底涂层,所述液体组合物包括耐热无氟聚合物粘结剂和无机填料颗粒,该无机填料颗粒的平均粒度 d_{50} 不大于约 2 微米,所述底涂层的干膜厚度为至少约 10 微米,

[0024] (b) 干燥所述组合物以获得所述底涂层,和

[0025] (c) 将所述不粘涂层施加到所述底涂层以形成涂铺的基材。

[0026] 所述方法可以进一步包括烘焙所述的涂铺的基材。

[0027] 具体而言,在施加液体组合物前,优选地清洁所述基材以除去污染物和油脂,这些可能妨碍附着力。在优选实施方案中,然后对基材进行喷砂。清洁和 / 或喷砂步骤能够使得底涂层更好地附着于基材。可以使用常规的肥皂和清洁剂来进行清洁。通过在空气中在高温下烘焙,可以进一步清洁所述基材,温度为 800 °F (427°C) 或更高。然后使用磨料颗粒如沙或氧化铝对被清洁的基材进行喷砂以形成粗糙表面,所述底涂层可以附着于该粗糙表面。粗糙化是底涂层附着所期望的,所述粗糙化可以表征为 40-160 微英寸 (1-4 微米) 的平均粗糙度。

[0028] 在优选实施方案中,通过喷涂来施加所述底涂层。施加所述底涂层至干膜厚度 DFT 为大于约 10 微米,优选地大于约 12 微米,并且在其它实施方案中,为约 15- 约 30 微米;和约 18- 约 22 微米。底涂层的厚度影响耐腐蚀性。如果底涂层太薄,那么将没有完全覆盖所述基材,导致耐腐蚀性降低。如果底涂层太厚,那么涂层将开裂或者形成气泡,导致形成将提供盐离子腐蚀的区域并且由此降低耐腐蚀性。施加液体组合物并随后将其干燥以形成底涂层。基于组合物,干燥温度将从 120°C 变化至 250°C,但例如可以通常为 150°C 达 20 分钟或者 180°C 达 10 分钟。

[0029] 在施加和干燥底涂层后,常规的不粘涂层可以优选地以底漆 (primer) 和表面涂层 (top coat) 的形式来施加,并且可以包括一个或多个中间涂层。一种优选的多层涂层包括底漆 (8-15 微米)、中间层 (8-15 微米) 和表面涂层 (5-15 微米)。不粘涂层可以是任何合适的不粘组合物,例如,硅酮或含氟聚合物。特别优选含氟聚合物。在施加不粘涂层后,烘焙所述基材。在一种优选的实施方案中,使用 3 层不粘含氟聚合物涂层,在 427°C 烘焙基材 3-5 分钟,但是烘焙时间将取决于不粘涂层的组成和厚度。

[0030] 用于本发明中所用的不粘涂层中的含氟聚合物可以是非熔融 - 可成型的 (fabricable) 含氟聚合物,其熔体粘度为至少 $1 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。一种实施方案是聚四氟乙烯 (PTFE),其熔体粘度在 380°C 为至少 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$,在含氟聚合物中具有最大的热稳定性。这种 PTFE 还可以包含少量的共聚单体改性剂,其改善了烘焙 (熔融) 期间的成膜能力,如全

氟烯烃,特别是六氟丙烯(HFP)或者全氟(烷基乙烯基)醚,特别是其中烷基包含1-5个碳原子,其中优选的是全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。这种改性剂的量将不足以使PTFE具有熔融-成型性能,通常不多于0.5mol%。PTFE,同样为了简化,可以具有单一的熔体粘度,通常为至少 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$,但是可以使用具有不同熔体粘度的PTFE的混合物以形成不粘组分。

[0031] 含氟聚合物还可以是熔融-可成型的含氟聚合物,与PTFE结合(共混),或者在其原位。这种熔融-可成型的含氟聚合物的实例包括TFE和至少一种氟化可共聚单体(共聚单体)的共聚物,所述共聚单体在聚合物中的含量足以将共聚物的熔点降低到基本上低于TFE均聚物,聚四氟乙烯(PTFE)的熔点,例如至不大于315℃的熔融温度。优选的TFE的共聚单体包括全氟化单体如具有3-6个碳原子的全氟化烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE),其中所述烷基包含1-5个碳原子,特别是1-3个碳原子。特别优选的共聚单体包括六氟丙烯(HFP)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)和全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)。优选的TFE共聚物包括FEP(TFE/HFP共聚物),PFA(TFE/PAVE共聚物),TFE/HFP/PAVE,其中PAVE是PEVE和/或PPVE和MFA(TFE/PMVE/PAVE,其中PAVE的烷基具有至少2个碳原子)。熔融-可成型的四氟乙烯共聚物的分子量是不重要的,除了其足以成膜并且能够保持所模塑的形状使得在内涂层(undercoat)应用中具有完整性以外。一般地,熔体粘度将至少为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 并且可以高达约 $60-100 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$,如根据ASTM D-1238在372℃所测定的。

[0032] 优选的组合物是熔体粘度为 $1 \times 10^7-1 \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的非熔融-可成型的含氟聚合物和粘度为 $1 \times 10^3-1 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融可成型的含氟聚合物的共混物。

[0033] 含氟聚合物组分通常是以聚合物在水中的分散体的形式市售可得的,其是本发明的组合物的优选的形式,因为便于施加和环境可接受性。“分散体”是指含氟聚合物颗粒稳定地分散在水介质中,使得在将要使用所述分散体的时间内没有出现颗粒的沉淀。这是由分散体制造商在水分散体中通过小尺寸的含氟聚合物颗粒(一般地为大约0.2微米)和使用表面活性剂而实现的。这种分散体可以通过被称为分散聚合的方法,任选地随后进行浓缩和/或进一步添加表面活性剂而直接获得。

[0034] 有用的含氟聚合物还包括通常被称为超细粉的那些。这些含氟聚合物通常的熔体粘度(372℃)为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}-1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。这种聚合物包括但不限于基于被称为四氟乙烯(TFE)聚合物的聚合物组的那些。所述聚合物可以被直接聚合或者通过较高分子量的PTFE树脂的分解而制成。TFE聚合物包括TFE的均聚物(PTFE)和TFE与低浓度(以致树脂保持非熔融-可加工性)的可共聚的改性共聚单体($< 1.0 \text{mol}\%$)的共聚物(改性PTFE)。改性单体例如可以是六氟丙烯(HFP)、全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)、全氟丁基乙烯、三氟氯乙烯或者向分子中引入侧基的其它单体。

[0035] 进一步地,根据本发明,耐腐蚀组合物可包括液体有机溶剂、如上所述的可溶性耐热无氟聚合物粘结剂和耐热无氟聚合物粘结剂的不溶性颗粒。

[0036] 此外,根据本发明,提供了一种耐腐蚀的组合物,其包括聚酰胺-酰亚胺(PAI)耐热聚合物粘结剂、液体溶剂和无机填料颗粒,所述聚酰胺-酰亚胺(PAI)耐热聚合物粘结剂的数均分子量为至少15,000,所述无机填料颗粒的平均粒度不大于约2微米。

[0037] 特别有用的不粘涂层系统描述于EP 1016466B1中,并且更全面地在这种应用的实施例中进行了描述。

[0038] 如将要在实施例中所显示的,没有根据本发明的原理使用施加底涂层的方法(特别是在不锈钢基材上)的涂层系统,由于仅在经受英国标准 BS 7069 (10wt% 盐 / 沸水) 4 小时后的锈蚀形成和产生气泡而显示出降低的耐腐蚀性。然而,在相同的条件下,根据本发明方法制备的不锈钢基材可以耐受锈蚀形成和产生气泡达至少 24 小时,优选地至少 40 小时,更优选地至少 56 小时,长达大于 80 小时。

[0039] 使用本发明的方法和组合物制成的具有耐腐蚀的不粘末道漆的产品包括煎锅、蒸锅、烤盘、饭锅和其插入物、电气用具、熨斗的底板 (ironsole plate)、传送带 (conveyors)、滑槽 (chutes)、辊表面 (roll surfaces)、切削刀片 (cutting blades)、加工容器等。

[0040] 测试方法

[0041] 耐腐蚀性测试 (英国标准 BS 7069)

[0042] 由 BS 7069 测定耐腐蚀性,注意以下变化。如在实施例中所述,通过清洁和喷砂处理不锈钢锅 (SS#304)、涂铺该锅并且烘焙该锅以形成涂层来制备测试样品。将含 10wt% 盐的盐水溶液放置在洁净的测试锅中至没过所述锅的侧壁中点的水平。在所述锅的侧壁上标记容器的最初水位。将所述锅放置在热源上并且煮沸达 8 小时的时间间隔,而不是 BS7069 中所规定的 24 小时。添加去离子水以便一直将水位保持在水标记的 15mm 内。在 8 小时结束后,在温水中使用器皿清洁剂来洗涤样品以除去附着的盐。目测检查测试样品的瑕疵。然后重复该方法。

[0043] 附着力测试 (剥离测试)

[0044] 对尺寸为 10×5×1mm 的 304SS 测试板进行清洁、喷砂、涂铺和烘焙,如以下实施例中所述,并且将其浸于沸水中。在插入被涂铺的板之后,在开始计时之前,使水达到完全的沸腾。在沸水处理后,将所述板冷却至室温,没有淬火,并且充分干燥。在所述板上以 10mm 的间隔贯穿干膜涂层作平行切口。以 90 度的角度,剥离速率为约 50mm/min,测定去掉薄膜的力,其是薄膜对金属基材的附着强度的量度。

[0045] 气泡形成测试

[0046] 对尺寸为 30×10×1mm 的长的 304SS 测试板进行清洁和喷砂处理。在长度方向,以逐渐提高的厚度将底涂层施加到所述板上。厚度范围为 15-40 微米。在 40 倍放大倍数下通过显微镜观察被涂铺的薄膜来确定随着涂层厚度逐渐增加第一次出现气泡形成的位置。当观察到气泡形成时,测定厚度测量值。所述测试测定了可以施加多厚的底涂层而不经历史对耐腐蚀性有害的气泡形成。

[0047] 实施例

[0048] 底涂层成分:

[0049] 可溶性聚合物粘结剂是聚酰胺酰亚胺 HPC-5000,其数均分子量为约 20,000,可获自 Hitachi Chemical,东京,日本。

[0050] 填料颗粒是二氧化钛 R-900,平均粒度 d_{50} 为 0.15,粒度 d_{100} 为 0.30,可获自 DuPont Taiwan。粒度是在 Heloe & Rodos 激光衍射 KA/LA 分析仪 (可获自 SYMPATEC GmbH,德国) 上测定的。

[0051] 不溶性聚合物粘结剂颗粒是聚苯硫 (PQ-208),平均粒度为 10 微米,可获自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. (东京,日本)。

[0052] 表 1- 底涂层

[0053]

成分	重量 (%)	固体 (%)
N- 甲基吡咯烷酮	5.77	40.00
二甲苯	14.90	
聚酰胺酰亚胺	53.45	
三聚氰胺树脂	0.64	
聚丙烯酸 (Polyacrylic) 树脂	1.19	50.00
TiO ₂	20.04	
聚苯硫	<u>4.01</u>	<u>10.00</u>
总计	100.00	100.00

[0054] 不沾涂层 EP 1016466B1 (底漆、中间层、表面涂层) 成分: 含氟聚合物

[0055] PTFE 分散体: DuPont TFE 含氟聚合物树脂分散体, 等级 30, 可获自 DuPont Company, Wilmington, DE。

[0056] FEP 分散体: TFE/HFP 含氟聚合物树脂分散体, 固体含量为 54.5–56.5wt%, RDPS 为 150–210 纳米, 树脂的 HFP 含量为 9.3–12.4wt%, 熔体流动速率为 11.8–21.3, 在 372°C 通过如美国专利 4,380,618 中所述的修改的 ASTM D-1238 方法测量的。

[0057] PFA 分散体: DuPont PFA 含氟聚合物树脂分散体, 等级 335, 可获自 DuPont Company, Wilmington, DE。

[0058] 聚合物粘结剂

[0059] PAI 是 Torlon® AI-10 聚(酰胺-酰亚胺) (Amoco Chemicals Corp.), 固体树脂(其可以被回复为聚酰胺酸盐), 包含 6–8% 的残余 NMP 并且数均分子量为大约 12,000。

[0060] 聚酰胺酸盐通常以聚酰胺酸的形式获得, 其比浓对数粘度为至少 0.1, 如在 30°C 以在 N,N-二甲基乙酰胺中的 0.5wt% 溶液的形式测量的。其被溶解在聚结剂如 N-甲基吡咯烷酮和降粘度试剂如糠醇中, 并且与叔胺优选地三乙基胺反应而形成可溶于水的盐, 如美国专利 4,014,834 (Concannon) 所详细描述。

[0061] 无机薄膜硬化剂

[0062] 碳化硅, 由 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich (慕尼黑) Germany (德国) 提供

[0063] P 600 = 25.8 ± 1 微米平均粒度

[0064] P 400 = 35.0 ± 1.5 微米平均粒度

[0065] P 320 = 46.2 ± 1.5 微米平均粒度

[0066] 使用 FEPA-标准 -43-GB 1984R 1993 resp. ISO 6344, 根据供应商所提供的信息, 通过沉淀来测量平均粒度。

[0067] 氧化铝 (小颗粒) 是由 Condea Vista Co. 提供的 Ceralox HPA0.5, 平均粒度为 0.35–0.50 微米。

[0068] 表 2- 底漆组成

[0069]

成分	重量百分比
PAI-1	4.28
水	59.35
糠醇	3.30
二乙基乙醇胺	0.60
三乙胺	1.21
三乙醇胺	0.20
N- 甲基吡咯烷酮	2.81
糠醇	1.49
Surfynol 440 表面活性剂	0.22
SiC P400	3.30
SiC P600	3.30
SiC P320	1.66
PTFE (固体, 在水分散体中)	3.86
烷基苯基乙氧基表面活性剂	1.59
FEP (固体, 在水分散体中)	2.65
Ludox AM 聚硅酸盐	0.87
深蓝颜料	1.63
炭黑颜料	0.28
氧化铝, 0.35-0.50 微米	7.40
总计	100
固体% = 30.4	

[0070] 表 3- 中间层

[0071]

成分	重量百分比
PTFE (固体, 在水分散体中)	33.80
壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	3.38
水	34.82
PFA (固体, 在水分散体中)	6.10
辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	2.03
Mica Iriodin 153, 获自 MERCK	1.00

[0072]

深蓝颜料	0.52
氧化铝, 0.35-0.50 微米	2.39
三乙醇胺	5.87
辛酸铈	0.57
油酸	1.21
丁基卡必醇	1.52
Solvesso 100 烃	1.90
丙烯酸树脂	<u>4.89</u>
总计	100

[0073] 表 4- 表面涂层

[0074]

<u>成分</u>	<u>重量百分比</u>
PTFE (固体, 在水分散体中)	40.05
壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	4.00
水	35.56
PFA (固体, 在水分散体中)	2.11
辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	1.36
Mica Iriodin 153, 获自 MERCK	0.43
辛酸铈	0.59
油酸	1.23
丁基卡必醇	1.55
三乙醇胺	5.96
Solvesso 100 烃	1.94
丙烯酸树脂	<u>5.22</u>
总计	100

[0075] 实施例 1

[0076] 将如表 1 所述的高分子量聚酰胺酰亚胺、PPS 和 TiO_2 的底涂层通过喷涂施加到不锈钢 #304 的锅和板上, 后者已经被洗涤而除去油脂并随后进行喷砂处理。粘结剂 (PAI+PPS)/ TiO_2 的比值为 50/50。所施加的底涂层的干燥涂层的厚度 (DFT) 为 8-36 微米, 如表 4 所示。使用薄膜厚度仪器, 例如, 同位素探伤仪 (Isoscope), 基于涡流原理 (ASTM B244), 测量烘焙后的涂层厚度。

[0077] 在 150℃ 使这种底涂层通过受迫空气干燥来进行干燥, 时间为 20 分钟。类似地, 将不粘涂层施加到 EP 1016466 B1 中所述的涂层, 如下。在底涂层上喷涂含有耐热聚合物粘结剂、填料和颜料的底漆涂层。底漆的组成列于表 2 中。要注意的是底涂层和底漆的聚合物粘结剂的分子量、填料类型和粒度是不同的。然后在干燥底漆上喷涂中间层。将表面涂层以湿对湿的方式施加到中间层。中间层和表面涂层的组成分别列于表 3 和 4 中。在 427℃

烘焙涂铺的基材 3-5 分钟。底漆 / 中间层 / 表面涂层的干燥涂层的厚度 (DFT) 由涡流分析来测定, 为 17 微米 /15 微米 /7 微米。

[0078] 使所述锅进行如上在测试方法部分所述的耐腐蚀性测试。使所述板进行如上在测试方法部分所述的附着力剥离测试。结果列于表 5 中。底涂层厚度对于实现良好的耐腐蚀性是关键。

[0079] 表 5- 具有不同薄膜厚度的附着力 / 腐蚀

[0080]

	底涂层的厚度 (微米)								
	8	12	15	18	22	25	28	31	36
附着力 (Kg/cm)	> 3	> 3	> 3	> 3	> 3	> 3	> 3	2	< 1
通过 BS 测试 (小时)	4	20	30	> 80	> 80	> 80	> 80	30	10

[0081] 对比例 A

[0082] 类似于实施例 1, 将具有相同的底漆 / 中间层 / 表面涂层的不粘涂层施加到不锈钢板和不锈钢锅 (#304), 后者以相同的方式制备, 但没有底涂层。使板进行附着力试验。使锅进行耐腐蚀性测试。附着力是 2.0Kg/cm。耐腐蚀性仅为 4 小时。

[0083] 实施例 2

[0084] 如实施例 1 所述, 制备了不锈钢板和锅, 并且涂铺有底涂层和不粘涂层 (底漆 / 中间层 / 表面涂层)。根据表 6, 改变粘结剂聚合物 (PAI 和 PPS) 和填料的比值。使所述板和锅进行附着力测试和耐腐蚀性测试, 结果示于表 6 中。较好的耐腐蚀性和较好的附着力与底涂层中的较高量的粘结剂有关。

[0085] 表 6- 具有不同量的粘结剂的附着力 / 腐蚀

[0086]

	粘结剂 (PAI+PPS) : TiO ₂						
测试项目	20 : 80	30 : 70	40 : 60	50 : 50	60 : 40	70 : 30	80 : 20
附着力 (Kg/cm)	2	3	> 3	> 3	> 3	> 3	> 3
通过 BS 测试 (小时)	8	15	40	80	> 80	> 80	> 80

[0087] 实施例 3

[0088] 以与实施例 1 相似的方式制备较长的不锈钢板 (30×10×1) 并且涂铺有底涂层。根据表 7 改变可溶性聚合物粘结剂 (PAI) 的分子量。PPS 的量保持恒定并且粘结剂和填料的比值保持恒定。将底涂层施加到所述板上, 在长度方向上逐渐增加厚度。厚度范围是 15-40 微米。使所述板进行如上在测试方法部分所述的气泡形成测试。结果示于表 7 中。

[0089] 在底涂层中 PAI 的较高的数均分子量与形成较厚的涂层而不出现气泡形成的能力有关。

[0090] 表 7- 在底涂层中具有不同分子量的聚合物粘结剂的气泡形成

[0091]

	数均分子量		
测试项目	12, 000	17, 000	20, 000
气泡出现, 厚度 (微米)	6	12	35

[0092] 实施例 4

[0093] 如实施例 1 所述, 制备了不锈钢板和锅, 并且涂铺有底涂层和不粘涂层 (底漆 / 中间层 / 表面涂层)。改变填料尺寸, 如表 8 所示。粘结剂 (PAI+PPS)/TiO₂ 的比值为 50/50。使所述板和锅进行附着力测试和耐腐蚀性测试, 结果示于表 9 中。较好的耐腐蚀性与底涂层中的较小粒度的无机填料有关。

[0094] 表 8- 填料 / 粒度测量

[0095]

填料	d ₅₀ (微米)	d ₁₀₀ (微米)
TiO ₂	0.15	0.30
Al ₂ O ₃	1.02	3.00
BaSO ₄	5.00	10.00

[0096] 使用可获自 SYMPATEC GmbH (德国) 的 Helos & Rodos 激光衍射分析器, 测定各种无机填料的粒度。

[0097] d₅₀ = 0.15 微米, 意味着粒度小于或等于 0.15 微米的颗粒的总量是 50%。

[0098] d₁₀₀ = 0.30 微米, 意味着粒度小于或等于 0.30 微米的颗粒的总量是 100%, 换言之全部颗粒小于或等于 0.30 微米。

[0099] 表 9- 具有不同填料粒度的附着力 / 耐腐蚀性

[0100]

测试项目	粘结剂 (PAI+PPS) +TiO ₂	粘结剂 (PAI+PPS) +Al ₂ O ₃	粘结剂 (PAI+PPS) +BaSO ₄
附着力 (Kg/cm)	> 3	> 3	> 3
通过 BS 测试 (小时)	80	50	30